

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y DEGRADACIÓN DE POLIHIDROXIBUTIRATO, POLIÁCIDO LÁCTICO Y POLIETILENTEREFTALATO EN PLASMA DE AIRE.

M. G. Neira Velázquez*, R. I. Narro Céspedes , S. Torres-Rincón

Centro de Investigación en Química Aplica, Boulevard Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coah., México, CP 25253. gneira@ciqua.mx

Resumen

En este trabajo tres tipos de poliésteres con diferencias marcadas en estructura química, fueron modificados en plasma de aire. El efecto del tratamiento por plasma sobre la estructura química del polímero fueron investigados realizando diferentes análisis y comparando los resultados para los tres polímeros. Para los estudios de degradación, las muestras fueron expuestas al plasma de aire por un largo periodo de tiempo.

La caracterización de los polímeros tratados y sin tratar fue llevada a cabo mediante mediciones de ángulo de contacto, los cambios en morfología fueron estudiados por SEM. La degradación fue analizada por cromatografía de permeación en gel, así como también por determinación de pérdida en peso (erosión) en función del tiempo de tratamiento. La degradación por pérdida en peso fue medida utilizando una balanza gravimétrica. Se encontró que el PHB es más susceptible a la degradación que PLA; el PET experimento menos degradación. El PET contiene grupos aromáticos, mientras que los otros dos contienen grupos alifáticos. PHB y PLA son considerados polímeros biodegradables y se degradaron fácilmente al ser expuestos al plasma. La presencia de los grupos aromáticos en PET le proporciona mayor estabilidad al polímero.

Introducción

Las diferentes especies del plasma: iones, electrones, átomos, moléculas, radiación UV, etc.; interactúan con las superficies poliméricas dando como resultado cambios físicos y químicos.¹ Cuando un polímero es modificado superficialmente por plasma, diferentes reacciones químicas toman lugar a un mismo tiempo.²⁻³ 1) Remoción de especies de bajo peso molecular adsorbidas en la superficie del polímero, 2) Ruptura de enlaces covalentes, seguida por la formación de radicales libres, 3) Reacciones de entrecruzamiento. En el caso de la reacción 2), los radicales libres formados pueden reaccionar con átomos o moléculas también presentes en el plasma y dar lugar a la formación de nuevos grupos químicos (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos). Esos radicales libres también pueden provocar la degradación de moléculas de polímero.

La generación de nuevos grupos químicos produce superficies altamente hidrofílicas, mientras que los cambios físicos (erosión) involucran reacciones de degradación de las cadenas de polímero y como consecuencia cambios en peso molecular.²⁻³ Tanto las reacciones de modificación química, como las reacciones de degradación ocurren al mismo tiempo, y ambas dependen de la estructura química del polímero, así como también de los parámetros de procesamiento.

En este trabajo, tres tipos de poliésteres; PET, PHB y PLA fueron modificadas en plasma de aire. PLA y PHB son considerados polímeros biodegradables, mientras que se espera

que PET sea más estable y menos susceptible a la degradación. Se evaluó la influencia del plasma sobre la modificación química y degradación experimentada por los polímeros durante el tratamiento.

Sección Experimental

Polímeros

Las películas de polietilentereftalato (PET) y polihidroxibutirato (PHB) fueron subministradas por la compañía Goodfellow (USA). Para ambos polímeros se cortaron rectángulos de 1 x 2 cm. La película de poliácido láctico (PLA) fue donada por la compañía Mitsubishi Plastic, Inc Japan, y también se cortaron rectángulos de las mismas dimensiones. Las películas de los tres polímeros fueron lavadas con acetona utilizando un baño de ultrasonido, posteriormente se secaron en vacío y se almacenaron en cajas Petri.

Tratamiento de los polímeros en plasma de aire

El tratamiento se llevó a cabo en un reactor de plasma cilíndrico de 50 cm de largo con un diámetro interno de 12 cm y volumen de 5.5 litros. El equipo cuenta con una bomba mecánica Edwards RV12 (USA), y una trampa de vidrio para nitrógeno líquido por medio de los cuales se obtiene el vacío necesario para producir el plasma. La presión del sistema se mide mediante un sensor de presión pirani marca Alcatel, 74009 y un registrador ACS 1000. El plasma es generado por una bobina hecha de alambre de cobre aislado que forma 8 espiras alrededor del cuerpo del cilindro de vidrio (Figura 1), uno de los extremos del alambre de cobre esta conectado a un generador de radiofrecuencia (Advanced Energy RFX 600) y un amplificador de frecuencias (ATX 600). Las películas de los poliésteres se trataron con plasma de aire a una presión de aire de 2.5×10^{-2} mbar.

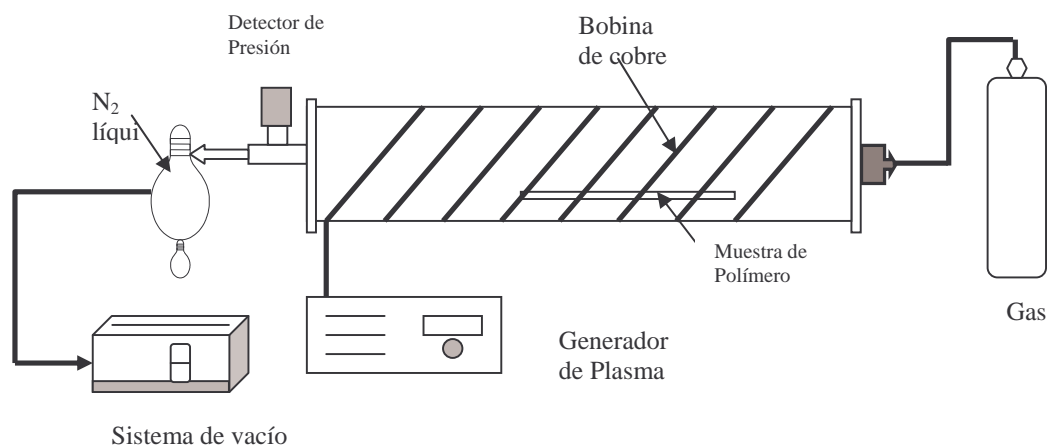


Figura 1. Esquema del reactor usado en este estudio.

Caracterización de los polímeros

La medición de ángulo de contacto con agua se llevó a cabo en un goniómetro modelo Ramé-Hart, los pesos moleculares fueron obtenidos en un GPC modelo Alliance 2695 de la compañía Waters, los cambios en peso se midieron utilizando una balanza digital Sartorius L420P, las micrografías de la morfología superficial fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Topcon (SM 510).

Resultados y Discusión

En la Figura 2, se presentan los resultados de ángulo de contacto en función del tiempo de tratamiento para los tres polímeros. Se observa como el ángulo de contacto disminuye rápidamente en los primeros minutos de tratamiento y posteriormente se estabiliza. Las curvas para PET y PHB muestran un comportamiento muy similar, mientras que el comportamiento de la curva de PLA es muy diferente.

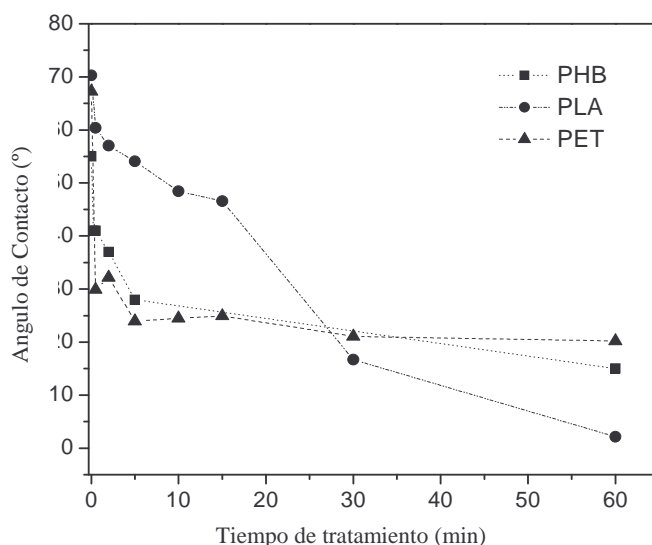


Figura 2. Angulo de contacto vs tiempo de tratamiento para los poliésteres modificados a 10 W en plasma de aire.

En la Figura 3 se aprecian los cambios en peso molecular (M_w) en función del tiempo de tratamiento. En el caso de PHB y PLA, se observa una disminución importante del peso molecular en peso (M_w) con el tiempo de tratamiento, debido a la degradación experimentada por los polímeros durante el tratamiento con plasma de aire. Es importante mencionar que el PHB fue el que presentó disminuciones más drásticas de peso molecular. En la misma gráfica, se presenta la curva correspondiente a PET, donde se observa que el peso molecular de este polímero permanece casi constante a lo largo de los diferentes tiempos de tratamiento.

Las diferentes especies del plasma interactúan con la superficie del polímero provocando cambios químicos y físicos, los cambios físicos son provocados por el choque de las partículas del plasma con la superficie del polímero. Los cambios físicos provocan erosión de las últimas capas superficiales, y la erosión puede ser determinada midiendo la pérdida en peso que experimenta el polímero debido a la degradación y subsecuente remoción de especies de bajo peso molecular. En la Figura 4 se presentan los porcentajes de pérdida en peso que experimentaron los polímeros durante el tratamiento. Tanto PHB como PLA presentaron porcentajes altos de pérdida en peso, lo cual significa que estos polímeros presentaron altos niveles de degradación, mientras que el PET perdió poco peso, lo cual indica que éste polímero fue mucho más resistente a la degradación.

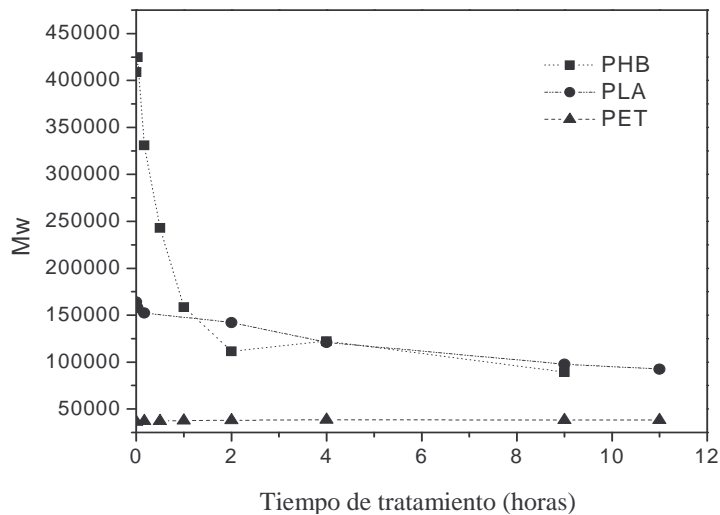


Figura 3. Efecto del tiempo de tratamiento en el peso molecular (Mw) del PLA, PHB, PET, modificados en plasma de aire a 30 W de potencia.

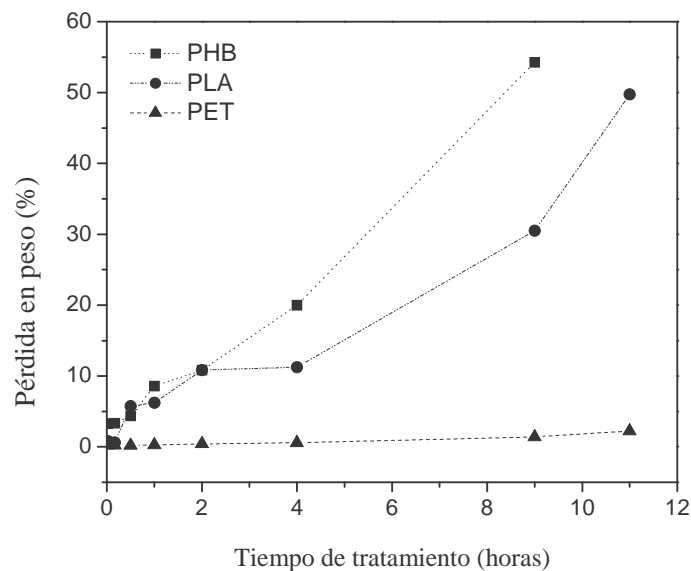


Figura4. Porcentaje de pérdida en peso en función del tiempo de tratamiento para los tres polímeros tratados a una potencia de 30 W en plasma de aire.

La morfología de los poliésteres modificados y sin modificar fue observada mediante SEM y los resultados encontrados para PLA y PET se reportan en las Figuras 5 y 6. Los polímeros vírgenes presentan una superficie muy lisa y homogénea, mientras que los tratados en plasma de aire presentan cierta rugosidad y se observan pequeñas partículas depositadas en las superficies de estos dos polímeros. Los choques de las especies del plasma contra las superficies provocan cambios morfológicos (modificación física) en los polímeros. Las pequeñas partículas depositadas podrían pertenecer a pequeños trozos de polímero, producto de la degradación de los mismos.

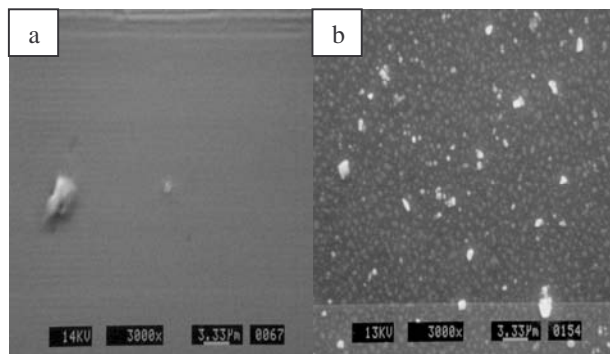


Figura 5. Micrografías de SEM de la superficie de a)PLA sin modificar, b)PLA modificado en plasma de aire por 1 hora a 20 W.

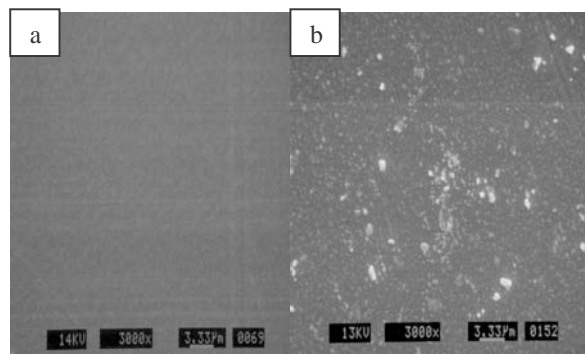


Figura 6. Micrografías de SEM de la superficie de a)PET sin modificar, b)PET modificado en plasma de aire por 1 hora a 20 W.

Conclusiones

Los poliésteres modificados presentan superficies altamente hidrofílicas, PHB y PET mostraron comportamientos de variación de ángulo de contacto muy similares. Tanto PHB como PLA presentaron altos niveles de degradación al ser expuestos al plasma por largos periodos de tiempo. La degradación fue medida en base a la disminución en peso molecular observada para estos polímeros, también se monitoreo por las mediciones de pérdida en peso en función del tiempo de tratamiento. PET presento poca variación de peso molecular y el porcentaje de pérdida en peso, también fue muy bajo en comparación con PHB y PLA. El PET contiene grupos aromáticos en su estructura química, los cuales lo hacen más resistente al ataque del plasma.

En las superficies de los poliésteres modificados se observaron partículas pequeñas de material, las cuales podrían pertenecer a pequeños trozos de polímero (productos de la degradación) que van y se re-depositan sobre los polímeros.

Referencias

1. E. M. Liston, L. Martinu, R. Wertheimer, *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*, J. Adhesion Sci. Technol. 7 (1993) 1091
2. F. D. Egitto, L. J. Matienzo, *Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement*, IBM J. Res. Develop. 38 (1994) 423
3. C. M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*, Surface Science Reports 24 (1996) 1